

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-1643

(P2001-1643A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(53)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	テ-リ-ト*(参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/18	1 0 1 A 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		5/00	B 2 C 0 6 5
2/325		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 2 6
B 4 1 M 5/00		3/20	1 1 7 A 2 H 0 8 6
5/38		B 4 1 M 5/18	F 2 H 1 1 1
審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 13 頁)			最終頁に続く

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

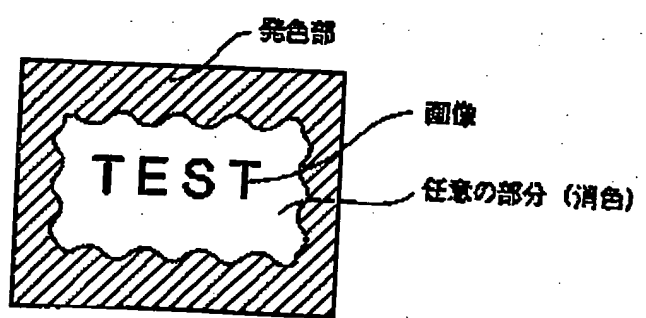
(21) 出願番号 特願平11-172645
(22) 出願日 平成11年6月18日 (1999. 6. 18)

(71) 出願人 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(72) 発明者 田村 仁彦
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(72) 発明者 吉田 和哉
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(74) 代理人 100111658
弁理士 金山 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 受像シート、プリンター及び画像形成方法

(57) 【要約】
【課題】 簡便な方法で通常のカラーまたは白黒の画像と、セピア調の画像あるいは様々な色調の背景を有する画像を意のままに形成できる受像シート及びその受像シートに画像形成するプリンター及び画像形成方法を提供する。
【解決手段】 受像シートは、基材シートの少なくとも一方の面に画像形成層及び消去性着色層を形成し、該消去性着色層が呈色性化合物と顕色剤と消色剤とを含み、呈色性化合物と顕色剤とは相互作用して発色した状態に



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シートの少なくとも一方の面に画像形成層及び消去性着色層を形成してなる受像シートにおいて、該消去性着色層が呈色性化合物と顕色剤と消色剤とを含み、呈色性化合物と顕色剤とは相互作用して発色した状態にあり、消色剤は消去性着色層の熔融時に、顕色剤及び呈色性化合物のうち一方を優先的に溶解する性質を有し、画像形成後に加熱により、上記の発色を消色状態とすることを特徴とする受像シート。

【請求項2】 前記の消色剤が、ステロール化合物から選ばれることを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項3】 前記の消色剤が、コール酸、リトコール酸、テストステロン及びコルチゾン、並びにこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項4】 前記の消色剤が、1個以上のヒドロキシル基を有する5員環状以上の非芳香族系の環状化合物から選ばれることを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項5】 前記の呈色性化合物1重畳部に対して、0.1～10重畳部の顕色剤が含まれることを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項6】 前記の呈色性化合物1重畳部に対して、0.1～200重畳部の消色剤が含まれることを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項7】 前記の消去性着色層が画像形成層と基材シートの間に形成されていることを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項8】 前記の消去性着色層が画像形成層と基材シートの間に形成され、更に消去性着色層と画像形成層との間に断熱層を設け、熱転写記録方式で使用することを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項9】 前記の消去性着色層が画像形成層と基材シートの間に形成され、更に消去性着色層と画像形成層との間にインク遮断層を設け、インクジェット記録方式で使用することを特徴とする請求項1に記載する受像シート。

【請求項10】 前記の請求項1に記載する受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段と画像

(2)

特開2001-1643

2

ことを特徴とする請求項10に記載するプリンター。

【請求項14】 前記の請求項1に記載する受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段が、画像形成を行う前もしくは後に行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項15】 前記の請求項1に記載する受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段と画像形成するための手段とを有し、画像形成するための手段が熱転写記録方式の場合、着色状態と消色状態を制御するための加熱手段による加熱温度よりも、画像形成で行う加熱温度のほうが低いことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は基材シートに画像形成層及び消去性着色層を形成してなる受像シートにおいて、該消去性着色層が呈色性化合物と顕色剤と消色剤とを含み、呈色性化合物と顕色剤とが反応し、発色した着色状態と、消色状態とを任意に変えることができる受像シートとその受像シートに画像形成するプリンター及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、種々の熱転写方法が公知であるが、それらの中で昇華性染料を記録材とし、これをポリエステル等の基材シートに担持させて熱転写シートとし、昇華性染料で染着可能な被転写材、例えば紙やプラスチックフィルム等に専用受容層を形成した受像シート上に各種のフルカラー画像を形成する方法が提案されている。この場合には、加熱手段としてプリンターのサーマルヘッドが使用され、極めて短時間の加熱によって3色または4色の多数の色ドットを受像シートに転写させ、該多色の色ドットにより原稿のフルカラー画像を再現するものである。このように形成された画像は、使用する染料が染料であることから非常に鮮明であり、且つ透明性に優れている為、得られる画像は中間色の再現性や階調性に優れ、従来のオフセット印刷やグラビア印刷による画像と同様であり、且つフルカラー写真画像に匹敵する高品質の画像が形成可能となっている。

【0003】 また、インクジェット記録方式は、記録用インクを微細な円筒素子（ピエゾ素子）の圧力 あるいは

40

(3)

特開2001-1643

4

記録を行う受像シートは、付着したインクの液状分を吸収し、インクを乾燥固化させることが要求される。このため基材シート上にインク受容層を形成してインク吸収性を高めた受像シートが使用されている。その受像シートは、基材シートの上にインク受容層を備え、この受容層として、バインダー成分をなす樹脂と、インク吸収性を高める無機顔料及び/または有機顔料を含有したものが一般的に使用されている。

【0005】近年、以上のような熱転写記録方式、インクジェット記録方式等によるハードコピーは画質が大きく向上し、さらに、即時的に画像を形成できるという利点もあるため、熱転写記録方式、インクジェット記録方式等による画像形成が、これまでの銀塩写真方式に代わり、アミューズメント分野やフォトスタジオ等の記念写真分野に普及しはじめている。その形成される画像は、通常はカラーまたは白黒のハードコピーであるが、セピア調の画像あるいは様々な色調の背景を有する画像が望まれる場合もあり、そのような場合には、プリンターの内部のソフトウェアにより、あるいはデジタルプリンターのホストコンピュータのソフトウェアにより、プリンターに出力される画像の色調がセピア調等となるように調整したり、もともとセピア調等に着色された受像シートを用いたりしていた。(特開平10-250243、特開平10-244767、特開平10-244766等参照)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のプリンターの内部のソフトウェアにより、色調調整する場合は、通常のプリンターに新たにソフトウェアを追加する必要があり、また、もともとセピア調等に着色された受像シートを用いる場合は、例えば給紙トレイが一つしか無い時には、そのプリンターではセピア調等の着色された受像シートにしか印画できず、普通の画像を出力することができないし、給紙トレイが2つ以上有する場合には、受像シートをケースバイケースで、受像シートを選択するような機構を設ける必要が生じる。

【0007】したがって、本発明の目的は、以上のような課題を解決するものであり、簡便な方法で通常のカラーまたは白黒の画像と、セピア調の画像あるいは様々な色調の背景を有する画像を同時に形成できる受像シ

質を有し、画像形成後に加熱により、上記の発色を消色状態とすることを特徴とする。

【0009】また、本発明の受像シートは、前記の消去性着色層が画像形成層と基材シートの間に形成されていることが好ましく、更に消去性着色層と画像形成層との間に断熱層を設け、熱転写記録方式で使用する事が好ましい。本発明の受像シートは、前記の消去性着色層が画像形成層と基材シートの間に形成され、更に消去性着色層と画像形成層との間にインク遮断層を設け、インクジェット記録方式で使用する事が望ましい。また、本発明の受像シートに画像形成するプリンターは、上記の受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段と画像形成するための手段とを有することを特徴とする。本発明のプリンターは、上記の画像形成するための手段が熱転写記録方式、インクジェット記録方式のいずれかであることが好ましい。

【0010】本発明で行う画像形成方法は、前記に記載する受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段が、画像形成を行う前もしくは後に行うことを特徴とする。また、本発明の画像形成方法は、前記に記載する受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段と画像形成するための手段とを有し、画像形成するための手段が熱転写記録方式の場合、着色状態と消色状態を制御するための加熱手段による加熱温度よりも、画像形成で行う加熱温度のほうが低いことを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明の受像シートは、基材シートの少なくとも一方の面に画像形成層及び消去性着色層を形成し、該消去性着色層が呈色性化合物と顕色剤と消色剤とを含み、呈色性化合物と顕色剤とは相互作用して発色した状態にあり、消色剤は消去性着色層の溶融時に、顕色剤及び呈色性化合物のうち一方を優先的に溶解する性質を有し、画像形成後に加熱により、上記の発色を消色状態となる。通常のカラーまたは白黒の画像を形成する場合、画像形成を行う前または後に画像形成に必要な加熱温度よりも高い温度で加熱し、発色を消色状態にさせる。セピア調の画像あるいは様々な色調の背景を有する画像を形成する場合、画像形成だけを行い、着色状態を消色状態にする加熱手段は行わない。

(4)

特開2001-1643

5

る温度とに充分な差を設けるために、熱転写記録の場合に好ましく設けられる。また、図6に示すように、基材シートの上に消去性着色層を設け、さらにその消去性着色層の上に、インク遮断層を設け、さらにそのインク遮断層の上に、画像形成層を設けることができる。インク遮断層は、画像形成層と消去性着色層との密着性を高め、インクジェットインキの消去性着色層への浸透を防ぐことができる。

【0013】(基材シート) 本発明の受像シートで使用する基材シートとしては、合成紙(ポリオレフィン系、ポリスチレン系等)、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打ち用紙、合成樹脂又はエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等のセルロース繊維紙、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート等の各種のプラスチックフィルムまたはシート等が使用でき、また、これらの合成樹脂に白色顔料や充填剤を加えて成膜した白色不透明フィルム、あるいは基材内部に微細空隙(マイクロポイド)を有するフィルム等も使用でき、特に限定されない。また、上記基材シートの任意の組合せによる積層体も使用できる。

【0014】代表的な積層体の例としては、セルロース繊維紙と合成紙、あるいはセルロース繊維紙とプラスチックフィルム又はシートとの積層体が挙げられる。これらの基材シートの厚みは任意でよく、例えば、10~300 μ m程度の厚みが一般的である。上記の如き基材シートは、その表面に形成する画像形成層との密着力が乏しい場合には、その表面にプライマー処理、コロナ放電処理あるいはプラズマ処理等の易接着処理を施すのが好ましい。また、本発明の受像シートは基材シートを適宜選択することにより、熱転写記録あるいはインクジェット記録可能な熱転写シート、カード類、透過型原稿作成シート、記念写真等の各種用途に適用することが出来る。

【0015】(画像形成層) 本発明の受像シートは、熱転写記録あるいはインクジェット記録による画像形成が行うことが好ましく、よって、各記録方式に応じた画像形成層(インク受容層)を基材シートの上に設けるものである。まず、熱転写記録は、特に乾熱転写方式の代わ

5

は、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。使用する熱転写シートの染料等に応じて、濃度、鮮明性、あるいは各種保存性を向上させるために、画像形成層樹脂として、上記のような樹脂を1種類選択したり、複数種類をブレンドして用いてもよい。

【0017】本発明の受像シートは、熱転写シートとの離型性を向上させるために画像形成層中に離型剤を含有することができる。離型剤としてはポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固形ワックス類、フッ素系またはリン酸エステル系界面活性剤、シリコーンオイル、各種シリコーン樹脂などが挙げられるが、シリコーンオイルが好ましい。

【0018】シリコーンオイルの添加量は画像形成層を構成する樹脂の0.5~30重量%が好ましい。また、画像形成層の表面の一部に上記離型剤を適当な溶媒に溶解あるいは分散させて塗布した後、乾燥させることにより離型剤層を設けることもできる。離型剤層を構成する離型剤としてはシリコーンオイルが特に好ましく、離型剤層の厚さは、0.01~5.0 μ m、特に0.05~2.0 μ mが好ましい。なお、画像形成層を形成する際にシリコーンオイルを添加して形成すると、塗布後に表面にブリードアウトしたシリコーンオイルによって離型剤層を形成することができる。なお、上記画像形成層にリン酸エステル系化合物、フタル酸エステル系化合物、トリメリット酸エステル系化合物、脂肪族二塩基酸エステル系化合物等の可塑剤を添加するのもよい。

【0019】本発明の昇華熱転写記録方式用の受像シートは、前記の基材シートの少なくとも一方の面に上記の如き熱可塑性樹脂及び他の必要な添加剤、例えば、離型剤、可塑剤、充填剤、架橋剤、硬化剤、触媒、熱感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤等を加えたものを、適当な有機溶剤に溶解したり或いは有機溶剤や水に分散した分散体を、例えばグラビア印刷法、スクリー

7

れるインクジェット記録方式用の画像形成層（インク受容層）は、水溶性樹脂や親水性樹脂から構成される。インクジェット用の画像形成層は、インクジェットインクの浸透性が良好な従来公知の樹脂を用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシル化ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系樹脂、馬鈴薯澱粉、酸化澱粉、コーンスターチ等の澱粉類、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸エステル部分ケン化物等のポリアクリレート系樹脂、エチレン無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体等の無水マレイン酸系樹脂、その他、ゼラチン、カゼイン、ポリエチレンオキサライド等の種々の水溶性あるいは親水性樹脂から形成することができる。

【0021】また、画像形成層には、クレー、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、シリカ等の顔料微粒子、各種界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤等の添加剤を適宜加えることができる。さらに、画像形成層には、耐水性を向上させるために、必要に応じてイソシアネート、メラミン、グリオキサール等の硬化剤を添加することができる。

【0022】上述した材料を用いたインクジェット用画像形成層の形成方法は、従来公知の種々の方法でよく、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、ワイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアナイフコート、コンマコート、スロットダイコート、ディップコート等いずれの方法でもよい。これらの方法を用いて基材シートに塗布する厚みは、乾燥時で、0.1～50μm、好ましくは、3～30μmとするのが良い。この厚みが、0.1μm未満になると、インク吸収量が十分でなく、他方で、50μmを越えると、経済的デメリットが増える、すなわち製造コストが高くなるので、好ましくない。尚、コーティング量の確保のため、同一組成の液を複数回重ねて、コーティングしてもよい。

【0023】（消去性着色層）本発明の受像シートは、基材シートの少なくとも一方の面に画像形成層及び消去性着色層を形成している。そして、消去性着色層が呈色性化合物と顕色剤と消色剤とを含み、呈色性化合物と顕

(5)

特開2001-1643

8

と消色状態の2つの状態をとる。ひとつの状態は、呈色性化合物および顕色剤が、消色剤の平衡溶解度を越えて存在するため、平衡溶解度の範囲内の呈色性化合物および顕色剤は着色しないが、平衡溶解度を越えた分の呈色性化合物および顕色剤が相互作用した結果の発色状態である。また、もうひとつの状態は、消色剤が呈色性化合物または顕色剤を平衡状態を越えて多量に取り込み、呈色性化合物または顕色剤の相互作用が減少した結果の消色状態である。

10 【0025】仮に、消色剤が、溶融時に顕色剤を優先的に溶解する性質をもつとすると、室温では、呈色性化合物、顕色剤、および消色剤の各相は、相分離した状態が平衡状態に近く、この状態で、呈色性化合物と顕色剤とが相互作用の結果、発色状態となる。この状態のものを、融点以上に加熱すると、顕色剤が溶融した消色剤に優先的に溶解し、呈色性化合物と相互作用する結果、消色状態になる。この溶融した状態にある3つの成分を急冷すると、消色剤は、平衡溶解度を越えた量の顕色剤を取り込んで非晶質化し、常温で無色となる。この無色の状態は平衡状態ではないが、ガラス転移点以下であれば、十分長寿命であり、ガラス転移温度以上であっても、非晶質の状態から容易に平衡状態に移ることはない。

20 【0026】まず、呈色性化合物としては、ロイコオーラミン類、ジアリールフタリド類、ポリアリールカルビノール類、アシルオーラミン類、アリールオーラミン類、ローダミンBラクトム類、インドリン類、スピロピラン類、フルオラン類等の電子供与性有機化合物が挙げられる。

30 【0027】具体的な呈色性化合物としては、クリスタルバイオレットラクトン、アラカイトグリーンラクトン、2-アニリノ-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3-メチルフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-プロピルアミノ)フルオラン、3-[4-(4-フェニルアミノフェニル)アミノフェニル]アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、2-アニリノ-6-(N-メチル-N-イソブチルアミノ)-3-メチルフルオラン、2-アニリノ-6-(ジブチルアミノ)-3-メチルフルオラン、3-クロロ-6-(シクロヘキシルアミノ)フルオラン、2-クロロ

9

エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-ジエチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7、8-ベンゾフルオラン、3、3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3、6-ジメチルエトキシフルオラン、3、6-ジエチルアミノ-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、DEPM、ATP、ETAC、2-(2-クロロアニリノ)-6-ジブチルジノフルオラン、クリスタルバイオレットカルビノール、マラカイトグリーンカルビノール、N-(2、3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-ベンゾイルオーラミン、ローダミンBラクタム、N-アセチルオーラミン、N-フェニルオーラミン、2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3、3-ジメチルインドリン、N、3、3-トリメチルインドリンベンゾスピロピラン、8'-メトキシN、3、3-トリメチルインドリンベンゾスピロピラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-ベンジルオキシフルオラン、1、2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、3、6-ジ-*p*-トリイジノ-5-ジメチルフルオラン、フェニルヒドラジド- γ -ラクタム、3-アミノ-5-メチルフルオラン等が挙げられる。これらは単独または2種類以上選択して、混合して使用することができる。

【0028】本発明で用いる消去性着色層のインキ組成物の成分である顔色剤としては、フェノール類、フェノール金属塩類、カルボン酸金属塩類、ベンゾフェノン系、スルホン酸、スルホン酸塩、リン酸類、リン酸金属塩類、酸性リン酸エステル類、酸性リン酸エステル金属塩類、亜リン酸類、亜リン酸金属塩等の酸性化合物が挙げられ、やはり、単独または2種類以上選択して、混合して使用することができる。

【0029】本発明で用いる消色剤は、非晶質状態で無色透明であるものほどよい。このため、分子重が大きい、重畳当たりの結晶の融解エンタルピー変化が小さく、最大結晶成長速度の小さい化合物であることが望ましい。ステロイド骨格等、球状に近く嵩高い分子骨格を持つものが好ましい。また消色剤に対する顔色剤の親和性が高い方が顔色剤の溶解度が高く、例えばアルコール性水酸基を有する化合物が適している。

(6)

特開2001-1643

10

有する5員環以上の非芳香族系の環状化合物である。

【0031】(a)のステロール加工物としては具体的に、コレステロール、スチグマステロール、プレグネロン、メチルアンドロステンジオール、エストラジオールベンゾエート、エピアンドロステン、ステノロン、 β -シトステロール、プレグネノロンアセテート、 β -コレステノール、5、16-プレグナジエン-3 β -オール-20-オン、5 α -プレグネン-3 β -オール-20-オン、5-プレグネン-3 β 、17-ジオール-20-オン、21-アセテート、5-プレグネン-3 β 、17-ジオール-20-オン、17-アセテート、5-プレグネン-3 β 、21-ジオール-20-オン、21-アセテート、5-プレグネン-3 β 、17-ジオールジアセテート、ロコゲニン、チゴゲニン、エスミラゲニン、ヘコゲニン、ジオスゲニンおよびその誘導体がある。これらは単独または2種類以上選択して、混合して使用することができる。これらのうちで、安定な消色状態を得るのに好適なものとして、メチルアンドロステンジオール、ヘコゲニン、ロコゲニン、チゴゲニン、ジオスゲニン、およびエスミラゲニン等がある。

【0032】尚、これらの消色剤を用いた場合、非晶質状態にある3成分系をガラス転移点を越える温度まで加熱すると、顔色剤の拡散速度が急激に高まり、平衡状態へ戻る方向に顔色剤と消色剤との相分離運動が加速される。そして、3成分系を結晶化温度以上融点未満の温度に加熱した後に室温まで徐冷すると、より平衡状態に近く安定な相分離状態となり発色状態に戻る。したがって、(a)の消色剤を用いた3成分系は、原理的には発色状態と消色状態とを可逆的に繰り返すことができる。この意味で、以下においては(a)の消色剤を、「可逆性消色剤」と呼ぶことがある。実際に、このような可逆的な変化を利用したリライタブル記録媒体が提案されている(例えば、特願昭7-37001号)。しかし、本発明の消去可能インキは、印刷されたインキを消去することを目的としており、特殊な用途を除き、本質的に可逆性は要求されない。

【0033】(b)コール酸、リトコール酸、テストステロン、およびコルチゾン、ならびにこれらの誘導体の具体例としては、コール酸、コール酸メチルエステル、リトコール酸、リトコール酸メチルエステル、ヒドロキ

11

1, 2-シクロデカンジオール)、糖類及びその誘導体(例えばグルコース、サッカロース)、環状構造を有するアルコール類(例えば、1, 2:5, 6-ジイソプロピリデン-D-マンニトール)が挙げられる。上記において(b)の消色剤は(a)の消色剤とくらべて溶融時の顕色剤との相溶性が非常に高く、3成分が固化しても相分離を起こしにくい。(c)の消色剤は、(a)の消色剤との親和性が高く、固化した後も相分離を起こしにくい。

【0035】以上の呈色性化合物、顕色剤と消色剤の3成分と、さらにバインダーを含有する消去性着色層塗工液、つまりインキ組成物の各成分の配合比は、呈色性化合物が1重量部に対して顕色剤が0.1~10重量部、より好ましくは1~2重量部である。顕色剤が0.1重量部未満であると、発色が不十分であり、10重量部を越え、両者の相互作用を十分に減少させることが困難である。消色剤は呈色性化合物1重量部に対して、1~200重量部であり、10~100重量部がより好ましい。1重量部未満では、発色状態と消色状態との間での状態変化を起こさせることが困難になり、200重量部を越え、インキの発色が不十分となる。さらに、バインダーは、呈色性化合物1重量部に対して、0.1~100重量部程度の割合である。

【0036】消去性着色層用インキ組成物の溶媒は、水であることが好ましいが有機溶剤を使用することができる。有機溶剤を使用するときは、界面活性剤を使用して呈色性化合物、顕色剤、および消色剤を分散させてもよいが、呈色性化合物、顕色剤、および消色剤をマイクロカプセル化して分散させることができる。また、呈色性化合物、顕色剤、および消色剤のインキ組成物中の割合は、0.1~50重量%であることが好ましく、0.1重量%未満では、十分な印刷濃度が得にくく、50重量%を越え、インキ組成物の粘度が過度になって印刷しにくくなることもある。また、溶媒中に分散された、呈色性化合物、顕色剤、および消色剤は10 μ m以上の粒子を含まないサブミクロンオーダーの粒子であることが好ましい。

【0037】消去性着色層の厚みは、通常は、塗工量で0.1~20g/m²程度の範囲で設ける。厚みが0.1g/m²未満では、着色濃度が低く、20g/m²を

(7)

特開2001-1643

12

な温度(受像シートの着色状態を消色状態に変えるために必要な温度)よりも低くなるように、受像シートで使用する材料を選択する。しかし、上記の両者の温度差が少ない場合には、熱転写記録の画像形成時に、消去性着色層が着色状態から消色状態に変わってしまう恐れがある。その場合には、上記の断熱層を設けて、画像形成時の加熱により、画像形成層の下に位置する消去性着色層への熱の伝わりにくくすることができ、画像形成時には、消去性着色層が着色状態を消色状態に変化させない。それは、本発明の受像シートは、画像形成時には、画像形成層に画像を記録し、非画像部(背景部の全面または一部)は消去性着色層の発色状態により着色されて使用されるからである。そして、要求があれば、加熱処理をして、着色された非画像部を、消色状態にして、非画像部を白色化して通常の画像形成物にすることができる。

【0039】断熱層に使用するバインダー樹脂としては、透明性を有するもので、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、セルロース系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等が挙げられ、これらの樹脂のうちの活性水素を有するものについては、さらにそれらのイソシアネート架橋物をバインダーとすることもできる。断熱層中にはマイクロバルーン等の気泡または発泡剤を含有させることができる。そのマイクロバルーンとしては、中空マイクロシリカ等の無機材料系や、ポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニリデン等の熱可塑性樹脂中に低沸点液体を封入したマイクロカプセル発泡剤が挙げられる。

【0040】また、断熱層中には充填剤を含有させることができる。充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機充填剤、酸化チタン、酸化亜鉛等の白色顔料、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フッ

(8)

特開2001-1643

13

2種以上の多孔質形成樹脂成分を溶媒に溶解し、基材シートに塗布した後、前記溶媒とは混合できるが、前記樹脂成分を溶解しない溶媒中に通すことで、溶媒置換を行う。その結果、置換された溶媒下では、多孔質形成樹脂成分の溶解度パラメータが大きく異なるため、2種以上の樹脂が溶島構造を形成する。その後、熱浴に通すことで、前記溶島構造の島部分が更に熱収縮し、多孔化が進む。その際に、島部分が有機微粒子となる。その後、脱離、乾燥させ、多孔質の断熱層が得られる。この多孔質の断熱層の場合も、下層にある消去性着色層の発色状態と消色状態の各色調を隠蔽せず、断熱層としての断熱効果を出すために、島部分の大きさや密度、断熱層の厚さを調整する必要がある。

【0042】（インク遮断層）インクジェット記録方式で使用する受像シートにおいて、消去性着色層と画像形成層との間にインク遮断層を設けることができる。画像形成のインクジェット記録時には、画像形成層に所望の画像がインクジェットインクで形成される。しかし、そのインクジェットインクが画像形成層を通過し、下層の消去性着色層にまで浸透し、消去性着色層の発色状態の色調を変えたり、消色状態の際にインクジェットインクが滲み出て不良となる。そこで、消去性着色層と画像形成層との間にインク遮断層を設け、画像形成時のインクジェットインクが画像形成層を通過しても、インク遮断層でそのインクジェットインクをくい止めて、下層の消去性着色層にまで浸透しないようにして、発色状態の色調を変えたり、消色状態の際のインクジェットインクの滲み出し等の不良を防止できる。

【0043】インク遮断層に使用するバインダー樹脂としては、透明性を有するもので、溶剤に可溶である樹脂が好ましく、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、セルロース系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等が挙げられ、これらの樹脂のうちの活

14

【0045】（中間層）消去性着色層と基材シートの間には、消去性着色層と基材シートとの接着性、白色度、クッション性、隠蔽性、帯電防止性、カール防止性等の付与を目的とし、従来公知のあらゆる中間層を設けることができる。中間層に用いるバインダー樹脂としてはポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、セルロース系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等が挙げられ、これらの樹脂のうちの活性水素を有するものについてはさらにそれらのイソシアネート硬化物をバインダーとすることもできる。

【0046】また、白色性を付与する為に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のフィラーを添加することが好ましい。さらに、白色性を高める為にスチルベン系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物等を蛍光増白剤として添加したり、印刷物の耐光性を高める為にヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を紫外線吸収剤あるいは酸化防止剤として添加したり、あるいは帯電防止性を付与する為にカチオン系アクリル樹脂、ポリアニリン樹脂、各種導電性フィラー等を添加することができる。

【0047】（裏面層）基材シートの消去性着色層、画像形成層を設けた面と反対側の面に、搬送性、筆記性、帯電防止性、耐汚染性、カール防止性等の付与のために、従来公知のあらゆる裏面層を選択して設けることができる。

【0048】（帯電防止層）受像シートの帯電防止性に関しては、画像形成層や裏面層の上に、受像シートの最表面に位置するように、従来公知の帯電防止剤を含有する帯電防止層を設けてもよい。

【0049】（プリンター）本発明のプリンターは、上記に記載した受像シートの着色状態と消色状態を制御する。つまり受像シートの着色状態から消色状態へ変化さ

15

で用いる画像形成手段は電子写真方式等は高温加熱の条件があったり、また感熱発色方式は高温加熱後に画像に悪影響を及ぼすため、不適当である。つまり、電子写真方式の場合、画像形成時に高温加熱の条件があるので、消去性着色層が着色状態から消色状態に変化してしまい、様々な色調の背景を有する画像が得られなくなってしまう。また、感熱発色方式の場合、画像形成後に、高温加熱の条件を加えると、消去性着色層が着色状態から消色状態に変化するが、その高温加熱により、画像形成部が発色したりして、悪影響がでる。

【0051】それに対し、本発明の画像形成するための手段は、画像形成時の前後に高温加熱を行っても画像に悪影響を及ぼさず、あるいは画像形成時にあまり高温を必要としない方式が好ましく、熱転写記録方式、インクジェット記録方式のいずれかが選択される。また、本発明のプリンターは、受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段が、画像形成を行う前もしくは後に行うものである。さらに、画像形成するための手段が、熱転写記録方式の場合、着色状態と消色状態を制御するための加熱手段による加熱温度よりも、画像形成で

【0052】(画像形成方法) 本発明の画像形成方法は、上記に記載した受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段が、画像形成を行う前もしくは後に行うものである。また、本発明の画像形成方法は、上記に記載した受像シートの着色状態と消色状態を制御するための加熱手段と画像形成するための手段とを有し、画像形成するための手段が熱転写記録方式の場合、着色状態と消色状態を制御するための加熱手段による加熱温度よりも、画像形成で行う加熱温度のほうが低くなるようにして、画像形成時の加熱により、着色された背景が消色してしまうことを防止する。

消去性着色層塗工液

呈色性化合物：PSD-150 (日本曹達(株)製)	0.5部
顕色剤：2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン	0.5部
消色剤：D-グルコース	7部
バインダー：ゼラチン	8部
溶媒：水	80部
添加剤：イソプロピルアルコール	0.7部
添加剤：防霉剤	0.3部

(9)

特開2001-1643

16

*【0053】画像形成するための手段は、熱転写記録方式、インクジェット記録方式のいずれかが好ましく、どちらもイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック等の各色で記録し、所望の画像を形成する。そして、その画像形成の前または後に、受像シート全面を高温加熱することで、図1に示すように、消去性着色層が発色した状態から受像シート全面の背景を消色させる。(全面消色)あるいは、その画像形成の前または後に、受像シートを部分的に高温加熱することで、図2に示すように、その任意の部分で受像シートの背景色を消色させられる。(部分消色)

また、その画像形成の前または後に、画像形成部と同一ないし若干大きめの面積で、高温加熱することで、図3に示すように、画像形成部の外周にそって縁取りで消去性着色層が消色する。(縁取り消色)

上記の全面、部分、縁取りの消色で、画像形成部の耐擦過性、耐光性等の耐久性向上を兼ねて、画像形成部を覆う保護層を高温加熱で転写させて、保護層転写と消去性着色層の消色を同時に行うことも可能である。

20 【0054】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚文中で、部または%とあるのは特に断りのない限り重量基準とする。

(実施例1) 基材シートとして、厚さ150 μ mの合成紙(王子油化合成紙(株)製、YUPO-FPG#150)を用い、この一方の面に下記組成の消去性着色層塗工液と画像形成層塗工液とをこの順に、厚さがともに乾燥時で3.0 μ mとなるように、ロールコート方式で塗布及び乾燥させて、実施例1の受像シートを作製した。尚、下記組成の消去性着色層塗工液は黒色であった。

* 【0055】

(10)

特開2001-1643

17

18

画像形成層用塗工液

ポリビニルブチラール樹脂 85部

(#3000-1, 電気化学工業(株)製)

ジフェニルフタレート 15部

エポキシ変性シリコーン 5部

(X-22-3000T, 信越化学工業(株)製)

メチルエチルケトン/トルエン(重量比1/1) 400部

【0058】(実施例3) 実施例1で用いた画像形成層 *た以外は、実施例1と同様にして、実施例3の受像シート
塗工液の代わりに、下記組成の画像形成層塗工液を用い* トを作成した。

画像形成層用塗工液

ポリカーボネート樹脂 70部

(タフタロン A2500, 出光石油化学(株)製)

ジフェニルフタレート 30部

エポキシ変性シリコーン 5部

(X-22-3000T, 信越化学工業(株)製)

クロロホルム 400部

【0059】(実施例4) 実施例1で用いた画像形成層 *た以外は、実施例1と同様にして、実施例4の受像シート
塗工液の代わりに、下記組成の画像形成層塗工液を用い* トを作成した。

画像形成層用塗工液

市販ポリスチレン樹脂(重量平均分子量250,000) 100部

エポキシ変性シリコーン 5部

(X-22-3000T, 信越化学工業(株)製)

メチルエチルケトン/トルエン(重量比1/1) 400部

【0060】(実施例5) 実施例1で用いた画像形成層 *た以外は、実施例1と同様にして、実施例5の受像シート
塗工液の代わりに、下記組成の画像形成層塗工液を用い* トを作成した。

画像形成層用塗工液

市販ポリスチレン樹脂(重量平均分子量100,000) 70部

ジシクロヘキシルフタレート 30部

エポキシ変性シリコーン 5部

(X-22-3000T, 信越化学工業(株)製)

メチルエチルケトン/トルエン(重量比1/1) 400部

【0061】(実施例6) 実施例1で作製した受像シートにおいて、画像形成層と消色性着色層との間に、下記
組成のクッション層(中間層)を厚さが乾燥時で20μmとなるようにロールコート方式で塗布及び乾燥させ ☆
☆た、その他の条件は実施例1の通りで、実施例6の受像シートを作製した。尚、この中間層は画像形成に必要な
温度と、着色と消色状態を制御する温度とに充分な差を設けるための断熱層である。

クッション層用塗工液

SBR樹脂 20部

中空ポリマー(SX866(B), JSR社製) 80部

【0062】(実施例7) 実施例1で用いた画像形成層 ◆方式で塗布及び乾燥させた以外は、実施例1と同様にし
塗工液の代わりに、下記組成の画像形成層塗工液を用い、40 て 実施例7の受像シートを作成した。

(11)

特開2001-1643

19

メタノール
メチルセロソルブ
イソプロピルアルコール

20
300部
200部
200部

【0064】(実施例9) 実施例8で作製した受像シートにおいて、画像形成層と消去性着色層との間に、下記組成の中間層を厚さが乾燥時で5 μ mとなるようにロールコート方式で塗布及び乾燥させた。その他の条件は実*

* 実施例8の通りで、実施例9の受像シートを作製した。
尚、上記の中間層は画像形成層と消去性着色層との密着性を高めるため及びインクジェットインキの消去性着色層への浸透を防ぐインク遮断層として設けた。

中間層用塗工液

塩素化ポリプロピレン樹脂 (ハードレンB-13, 京洋化成 (株) 製) 15部
メチルエチルケトン/トルエン (重量比1/1) 85部

【0065】尚、上記の実施例1~9の全ての受像シートにおいて、基材シートと消去性着色層との密着性を高※
※ めるために、下記組成の中間層を厚さが乾燥時で5 μ mとなるようにロールコート方式で塗布及び乾燥させた。

中間層用塗工液

ポリエステル樹脂 (WR-905, 日本合成化学工業 (株) 製) 25部
水溶性蛍光増白剤 1部
(Uvitex BAC, CIBA-GEIGY Co. 製)
酸化チタン (TCA-888, トーケムプロダクツ (株) 製) 75部
水/イソプロピルアルコール (重量比1/1) 400部

【0066】以上の実施例の受像シートは、実施例1~6で作製したものは、昇華熱転写記録用の受像シートであり、また実施例7~9で作製したものは、インクジェット記録用の受像シートである。したがって、実施例1~6の受像シートは下記に示す条件で昇華熱転写記録を行い、実施例7~9の受像シートは下記に示す条件でインクジェット記録を行った。

【0067】昇華熱転写記録

三菱電機製ビデオプリンターCP-700用熱転写シートCK700L4Pのシアンを用い、その染料層と上記実施例の受像シートの画像形成層とを対向させて重ね合わせ、熱転写シートの裏面から下記条件でサーマルヘッドを用い熱転写記録した後に、保護層を転写した。尚、実施例1, 3~6の受像シートでは保護層を受像シート全面に転写し、実施例2の受像シートでは保護層を画像形成時と同一パターンで転写した。

【0068】(印字条件)

階調印字

・サーマルヘッド: KGT-217-12MPL20 (京セラ製)
・発熱体平均抵抗値: 3195 (Ω)
・キヤッチ方向印字密度: 300 dpi

個、1ステップでは17個、2ステップでは34個と0から255個まで17個毎に順次増加させることにより、0ステップから15ステップまでの16階調を制御する。

・階調パターン: 13 \times 6 cm

【0069】消色方法

受像シートの消去性着色層の消色については、分割パルスの数を255個に固定して印字を行った。

・印加電力: 0.09 (w/dot)

・1ライン周期: 10 (msec.)

・印字開始温度: 40 ($^{\circ}$ C)

・パルスDuty比60%

・階調パターン: 15 \times 8 cm (階調パターンの全域を覆うようにベタ印字) 尚、実施例2の受像シートのみは、上記の画像形成の階調パターンと同一の大きさのベタパターンとした。

【0070】インクジェット記録

セイコーエプソン社製インクジェットプリンターPM-700Cを用い、YMC (イエロー、マゼンタ、シアン) テストパターンを印画した。消色は、上記の昇華熱転写記録の後の消色方法と同条件にて行った。

45 【0071】上記の実施例1~9で得られた印字物につ

(12)

特開2001-1643

21

22

し、以下の基準にて評価を行った。

*×: OD値が1.0以上

(評価基準)

【0073】(評価結果) 評価結果を表1に示す。

○: OD値が0.2未満

* 【表1】

	印字濃度 (OD _{max})	消色部分の濃度 (OD)
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例8	○	○
実施例9	○	○

【0074】以上の結果の通り、熱転写記録及びインクジェット記録方法で画像形成された実施例の受像シートは、画像形成部は十分な濃度を持ち、消色させた部分は消去性着色層の発色状態、つまり背景色(K)がほとんど残っておらず、獨りのないシアン画像を形成することができた。また、実施例1、3～9は背景色が受像シート全面で消色状態となった。また、実施例2では画像形成部の周りに線取り状に消色部が形成された。

【0075】

【発明の効果】以上の通り、本発明の受像シートは、基材シートの少なくとも一方の面に画像形成層及び消去特

30 状態にさせる。セピア調の画像あるいは様々な色調の背景を有する画像を形成する場合、画像形成だけを行い、着色状態を消色状態にする加熱手段は行わない。したがって、簡便な方法で通常のカラーまたは白黒の画像と、セピア調の画像あるいは様々な色調の背景を有する画像を意のままに形成できる。

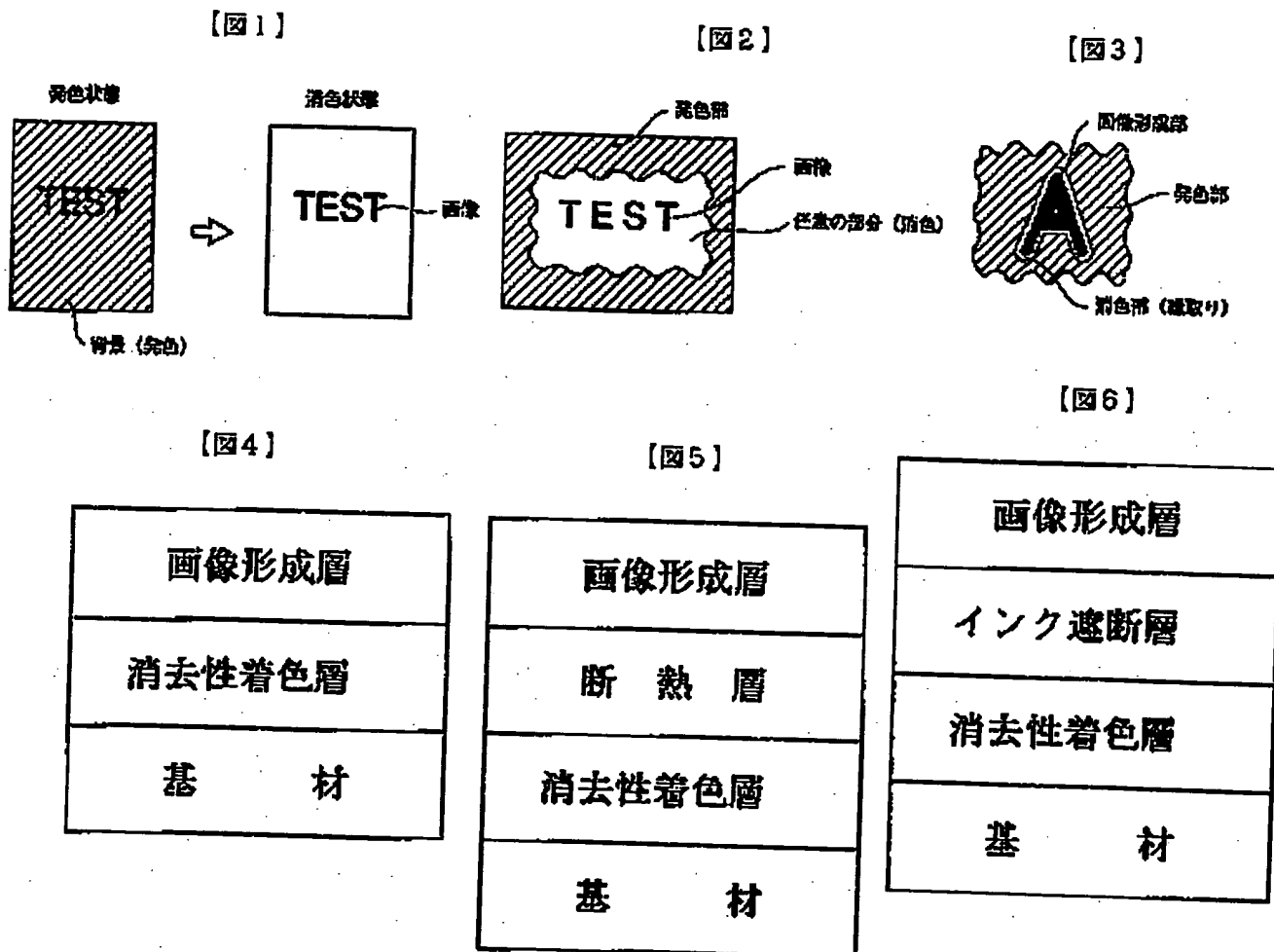
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の受像シートの画像形成した一つの実施の形態を示す平面図である。

40 【図2】本発明の受像シートの画像形成した他の実施の形態を示す平面図である。

(13)

特開2001-1643



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18
5/26

キーワード (参考)

1 0 9
1 0 1 H

F ターム (参考) 2C056 FC06

2C055 AB01 AC01 AF03

2H026 AA07 BB02 BB24 DD45 DD56

FF24

2H086 BA15

2H111 AA27 AA33 RA39

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-001643

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41J 2/01

B41J 2/325

B41M 5/00

B41M 5/38

(21)Application number : 11-172645

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO
LTD

(22)Date of filing : 18.06.1999

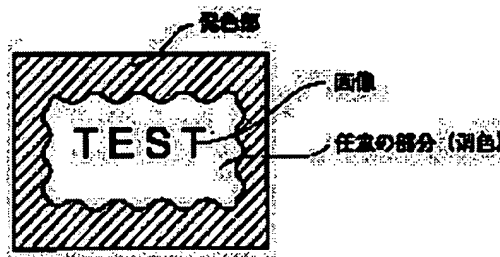
(72)Inventor : TAMURA YOSHIHIKO
YOSHIDA KAZUYA

(54) IMAGE RECEIVING SHEET, PRINTER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image receiving sheet on which an ordinary color or white/ black image, a sepia image or an image with a background of varying color tone can be formed as desired using a simple method and a printer which forms an image on the image receiving sheet and further, an image forming method.

SOLUTION: This image receiving sheet comprises an image forming layer and an erasable colored layer, formed on at least one of the faces of a base material sheet, which contains a coloring compound, a developer and a decoloring agent. The coloring compound and the developer act on each other to show a color developed state. The decoloring agent is of such a nature that either of the developer or the coloring compound is preferentially dissolved when the erasable colored layer is fused, and after



formation of an image, the color developed state is changed to a decolored state by heating. When an ordinary color or a white/black image is formed, the sheet is heated at a

higher temperature than a heating temperature required for formation of the image prior to or after forming the image and thus the color developed state is changed to the decolored state. When a sepia imaged or an image with a background of varying color tone is formed, only an image is formed but without the use of a heating means to change the coloring state to the discharging state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the television sheet which comes to form an image formation layer and an erasability coloring layer in one [at least] field of a base material sheet This erasability coloring layer is in the condition that the coloration nature compound and the developer interacted and colored, including a coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent. A decolorizing agent is a television sheet which has the property to dissolve one side preferentially among a developer and a coloration nature compound at the time of melting of an erasability coloring layer, and is characterized by making the above-mentioned coloring into a decolorization condition with heating after image formation.

[Claim 2] The television sheet indicated to claim 1 characterized by choosing the aforementioned decolorizing agent from a sterol compound.

[Claim 3] The television sheet indicated to claim 1 to which the aforementioned decolorizing agent is characterized by being at least one chosen as cholic acid, a lithocholic acid, a testosterone and cortisone, and a list from these derivatives.

[Claim 4] The television sheet indicated to claim 1 characterized by choosing the aforementioned decolorizing agent from the ring compound of the non-aromatic series system beyond the shape of 5 membered-rings which has one or more hydroxyls.

[Claim 5] The television sheet indicated to claim 1 characterized by containing the developer of 0.1 - 10 weight section to the aforementioned coloration nature compound 1 weight section.

[Claim 6] The television sheet indicated to claim 1 characterized by containing the decolorizing agent of the 0.1 - 200 weight section to the aforementioned coloration nature compound 1 weight section.

[Claim 7] The television sheet indicated to claim 1 characterized by forming the aforementioned erasability coloring layer between an image formation layer and a base material sheet.

[Claim 8] The television sheet indicated to claim 1 characterized by forming the aforementioned erasability coloring layer between an image formation layer and a base material sheet, preparing a thermal break between an erasability coloring layer and an image formation layer further, and using it by the thermal imprint recording method.

[Claim 9] The television sheet indicated to claim 1 characterized by forming the aforementioned erasability coloring layer between an image formation layer and a base material sheet, preparing an ink filter layer between an erasability coloring layer and an image formation layer further, and using it by the ink jet recording method.

[Claim 10] The printer characterized by having a means for carrying out image formation to the heating means for controlling the coloring condition and decolorization condition of a television sheet which are indicated to aforementioned claim 1.

[Claim 11] The printer indicated to claim 10 characterized by the heating means for controlling the aforementioned coloring condition and aforementioned decolorization condition of a television sheet being a heating roller.

[Claim 12] The printer indicated to claim 10 characterized by the heating means for controlling the aforementioned coloring condition and aforementioned decolorization condition of a television sheet being a thermal head.

[Claim 13] The printer indicated to claim 10 characterized by the means for [aforementioned] carrying out image formation being a thermal imprint recording method or an ink jet recording method.

[Claim 14] The image formation approach that the heating means for controlling the coloring condition and decolorization condition of a television sheet which are indicated to aforementioned claim 1 is characterized by carrying out to behind before performing image formation.

[Claim 15] The image-formation approach characterized by whenever [stoving-temperature / which is performed by image formation] being lower than whenever [by the heating means for controlling a coloring condition and a decolorization condition / stoving-temperature] when the means for having and carrying out image formation of the means for carrying out image formation to the heating means for controlling the coloring condition and the decolorization condition of a television sheet indicated to aforementioned claim 1 is a thermal imprint recording method.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the printer and the image formation

approach of carrying out image formation to the television sheet into which this erasability coloring layer can change at arbitration the coloring condition which the coloration nature compound and the developer reacted and was colored including the coloration nature compound, the developer, and the decolorizing agent, and a decolorization condition, and its television sheet in the television sheet which comes to form an image formation layer and an erasability coloring layer in a base material sheet. [0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, although the various hot printing approaches are well-known, a sublimability color is made into record material in them, and base material sheets, such as polyester, are made to support this, it considers as a hot printing sheet, and the approach of forming various kinds of full color images on the television sheet which formed the exclusive acceptance layer in the imprinted material which can be dyed with a sublimability color, for example, paper, a plastic film, etc. is proposed. In this case, the thermal head of a printer is used as a heating means, a television sheet is made to imprint many color dots of three colors or four colors with short-time heating extremely, and the full color image of a manuscript is reproduced by this multicolor color dot. Thus, the image of the high quality which the formed image is dramatically clear from the color material to be used being a color, and the image obtained since it excels in transparency is excellent in the repeatability and gradation nature of neutral colors, and that of it is the same as that of the image by conventional offset printing and gravure, and is equal to a full color photograph can be formed.

[0003] Moreover, an ink jet recording method spouts the ink for record from a nozzle with the pressure of a detailed piezoelectric device (piezo-electric element), or the pressure (bubble jet) of Ayr generated with heating of an exoergic resistor element, and records by making it adhere to a television sheet. For this reason, in order to prevent the poor ink blowout from the nozzle which originates in viscosity lifting by desiccation of ink as ink for record used for ink jet record, the ink which is hard to dry is used. Usually, as for this ink component, what dissolved a color, resin, an additive, etc. in water and alcohol is common.

[0004] Therefore, the television sheet which records with an ink jet printer absorbs the liquefied part of adhering ink, and it is required that desiccation solidification of the ink should be carried out. For this reason, the television sheet which formed the ink absorbing layer and raised ink absorptivity on the base material sheet is used. That television sheet is equipped with an ink absorbing layer on a base material sheet, and, generally the resin which makes a binder component, and the thing containing the inorganic pigment and/or organic pigment which raise ink absorptivity are used as this acceptance layer.

[0005] Image quality of hard copy by the above thermal imprint recording methods, an ink jet recording method, etc. improves greatly in recent years, and the image formation also according [the advantage that an image can be formed still real time] to a thermal imprint recording method, an ink jet recording method, etc. a certain sake is beginning to spread through the commemorative photo fields, such as the amusement field and a photographic studio, instead of an old film photo method. Although the image formed was usually a color or monochrome hard copy, an image which has the image of a sepia tone or the background of various color tones may be desired, it prepared and the television sheet colored the sepia tone etc. from the first was used for it so that the color

tone of the image outputted to a printer by the software inside a printer or the software of the host computer of a digital printer might become with a sepia tone etc. in such a case. (Reference, such as JP,10-250243,A, JP,10-244767,A, and JP,10-244766,A)

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when carrying out color tone preparation with the software inside the above-mentioned printer When using the television sheet which newly needed to add software to the usual printer, and was colored the sepia tone etc. from the first For example, when there is only one paper tray, a print can be carried out only to the television sheet colored [tone / sepia] by the printer. An ordinary image cannot be outputted, and when two or more paper trays have, it will be case-by-case in a television sheet, and it will be necessary to establish a device which chooses a television sheet.

[0007] Therefore, the object of this invention is offering the printer and the image formation approach of carrying out image formation of the image which solves the above technical problems and has the usual color or a monochrome image, the image of a sepia tone, or the background of various color tones by the simple approach to the television sheet which can be formed at will, and its television sheet.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the television sheet with which this invention comes to form an image formation layer and an erasability coloring layer in one [at least] field of a base material sheet in order to attain the above-mentioned object This erasability coloring layer is in the condition that the coloration nature compound and the developer interacted and colored, including a coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent. A decolorizing agent has the property to dissolve one side preferentially among a developer and a coloration nature compound at the time of melting of an erasability coloring layer, and it is characterized by making the above-mentioned coloring into a decolorization condition with heating after image formation.

[0009] Moreover, as for the television sheet of this invention, it is desirable that the aforementioned erasability coloring layer is formed between an image formation layer and a base material sheet, and it is desirable to prepare a thermal break between an erasability coloring layer and an image formation layer further, and to use it by the thermal imprint recording method. As for the television sheet of this invention, it is desirable to form the aforementioned erasability coloring layer between an image formation layer and a base material sheet, to prepare an ink filter layer between an erasability coloring layer and an image formation layer further, and to use it by the ink jet recording method. Moreover, the printer which carries out image formation to the television sheet of this invention is characterized by having a means for carrying out image formation to the heating means for controlling the above-mentioned coloring condition and above-mentioned decolorization condition of a television sheet. As for the printer of this invention, it is desirable that the means for [above-mentioned] carrying out image formation is a thermal imprint recording method or an ink jet recording method.

[0010] It is characterized by the heating means for controlling the coloring condition and decolorization condition of a television sheet which are indicated above performing behind the image formation approach performed by this invention, before performing image formation. Moreover, the image-formation approach of this invention is

characterized by whenever [stoving-temperature / which is performed by image formation] being lower than whenever [by the heating means for controlling a coloring condition and a decolorization condition / stoving-temperature], when the means for having and carrying out image formation of the means for carrying out image formation to the heating means for controlling the coloring condition and the decolorization condition of a television sheet indicated above is a thermal imprint recording method.

[0011]

[Function] The television sheet of this invention forms an image formation layer and an erasability coloring layer in one [at least] field of a base material sheet. This erasability coloring layer is in the condition that the coloration nature compound and the developer interacted and colored, including a coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent. A decolorizing agent has the property to dissolve one side preferentially among a developer and a coloration nature compound at the time of melting of an erasability coloring layer, and will be in a decolorization condition about the above-mentioned coloring with heating after image formation. When forming a usual color or a usual monochrome image, before performing image formation, it heats behind at temperature higher than whenever [required for image formation stoving temperature], and coloring is changed into a decolorization condition. When forming the image which has the image of a sepia tone, or the background of various color tones, only image formation is performed and the heating means which changes a coloring condition into a decolorization condition is not performed.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of desirable operation is listed to below and this invention is further explained to it at a detail. First, as shown in drawing 4 , the basic configuration of the television sheet of this invention prepared the erasability coloring layer on the base material sheet, and provides the image formation layer on the erasability coloring layer further. And as shown in drawing 5 , an erasability coloring layer is prepared on a base material sheet, a thermal break can be prepared on the erasability coloring layer, and an image formation layer can be further prepared on the thermal break. In the case of thermal transfer recording, a thermal break is preferably prepared, in order to establish sufficient difference for temperature required for image formation, and coloring and the temperature which controls a decolorization condition. Moreover, as shown in drawing 6 , an erasability coloring layer is prepared on a base material sheet, an ink filter layer can be prepared on the erasability coloring layer, and an image formation layer can be further prepared on the ink filter layer. An ink filter layer can raise the adhesion of an image formation layer and an erasability coloring layer, and can prevent osmosis in the erasability coloring layer of ink jet ink.

[0013] (Base material sheet) As a base material sheet used with the television sheet of this invention Synthetic papers (a polyolefine system, polystyrene system, etc.), paper of fine quality, art paper, Coat paper, a cast-coated paper, wallpaper, a backing form, synthetic resin, or an emulsion impregnated paper, Cellulose fiber papers, such as a synthetic-rubber-latex impregnated paper, synthetic resin containing paper, and the paper board, Polyolefine, polystyrene, a polycarbonate, polyethylene terephthalate, Various kinds of plastic film or sheets, such as a polyvinyl chloride and polymethacrylate, etc. can be used. Moreover, the white opaque film which added white pigments and a bulking agent to these synthetic resin, and formed membranes, or the film which has a detailed

opening (micro void) inside a base material can be used, and it is not limited especially. Moreover, the layered product by the combination of the arbitration of the above-mentioned base material sheet can also be used.

[0014] As an example of a typical layered product, a layered product with cellulose fiber paper, a synthetic paper or cellulose fiber paper, a plastic film, or a sheet is mentioned. The thickness of these base material sheets is arbitrary, and is good, for example, its thickness of about 10-300 micrometers is common. When the adhesion force with the image formation layer formed in the front face is scarce, as for the base material sheet like the above, it is desirable to perform easily-adhesive processing of priming, corona discharge treatment, or plasma treatment to the front face. Moreover, the television sheet of this invention is applicable to various applications, such as a hot printing-ed sheet in which thermal transfer recording or ink jet record is possible, cards, a transparency mold manuscript creation sheet, and a commemorative photo, by choosing a base material sheet suitably.

[0015] (Image formation layer) As for the television sheet of this invention, it is desirable that the image formation by thermal transfer recording or ink jet record carries out, and, therefore, the image formation layer (ink absorbing layer) according to each recording method is prepared on a base material sheet. First, a heat-of-sublimation imprint recording method is used preferably for especially thermal transfer recording to perform high-definition image formation which is used instead of a film photo method. In addition, it cannot be overemphasized that the television sheet of this invention is applicable also by the heat-of-fusion imprint recording method.

[0016] The image formation layer of a heat-of-sublimation imprint recording method is explained below. In addition, a well-known thing can use the image formation layer of a heat-of-fusion imprint recording method for arbitration conventionally. The image formation layer of a heat-of-sublimation imprint recording method is a thing for receiving the sublimation color which shifts from a hot printing sheet, and maintaining the formed image. As resin for forming an image formation layer, polycarbonate system resin, polyester system resin, polyamide system resin, acrylic resin, cellulose type resin, polysulfone system resin, polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate resin, vinyl chloride vinyl acetate copolymer resin, polyvinyl-acetal resin, polyvinyl butyral resin, polyurethane system resin, polystyrene system resin, a polypropylene resin, polyethylene system resin, ethylene-vinylacetate copolymer resin, an epoxy resin, etc. are mentioned. In order to raise concentration, clear nature, or various shelf lives according to the color of the hot printing sheet to be used etc., as image formation layer resin, one kind of above resin may be chosen, or two or more kinds may be blended and used.

[0017] The television sheet of this invention can contain a release agent in an image formation layer in order to raise a mold-release characteristic with a hot printing sheet. Silicone oil is desirable although solid waxes, such as polyethylene wax, an amide wax, and Teflon powder, a fluorine system or a phosphoric ester system surfactant, silicone oil, various silicone resin, etc. are mentioned as a release agent.

[0018] 0.5 - 30% of the weight of the resin of the addition of silicone oil which constitutes an image formation layer is desirable. Moreover, after dissolving or distributing a suitable solvent on a part of front face of an image formation layer and applying the above-mentioned release agent to it, a release agent layer can also be prepared by making it dry. Especially as a release agent which constitutes a release agent

layer, silicone oil is desirable, and especially the thickness of a release agent layer has desirable 0.05-2.0 micrometers 0.01-5.0 micrometers. In addition, if silicone oil is added and formed in case an image formation layer is formed, a release agent layer can be formed in a front face after spreading by the silicone oil which carried out bleed out. In addition, it is also good for the above-mentioned image formation layer to add plasticizers, such as a phosphoric ester system compound, a phthalic ester system compound, a trimellitic acid ester system compound, and an aliphatic series dibasic-acid-ester system compound.

[0019] The television sheet for the heat-of-sublimation imprint recording methods of this invention To one [at least] field of the aforementioned base material sheet, the thermoplastics like the above, and other required additives, For example, a release agent, a plasticizer, a bulking agent, a cross linking agent, a curing agent, a catalyst, a thermolysis mold agent, The dispersing element which dissolved in the suitable organic solvent or distributed what added an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, light stabilizer, etc. in an organic solvent or water For example, it is obtained by applying and drying by means forming, such as gravure, screen printing, and the reverse-roll-coating method using the gravure version, and forming an image formation layer. By the thickness of arbitration, although the image formation layer formed like the above is good, generally it is at the desiccation time and is 1-50 micrometers in thickness. Moreover, although it is desirable that it is a continuation coat as for such an image formation layer, a resin emulsion and a resin dispersant may be used and you may form as a discontinuous coat.

[0020] Next, the image formation layer for ink jet recording methods is explained. The image formation layer for ink jet recording methods (ink absorbing layer) formed in one field of a base material sheet consists of water soluble resin and hydrophilic resin. Well-known resin with the good permeability of ink jet ink can be conventionally used for the image formation layer for ink jets. For example, polyvinyl alcohol, carboxylation polyvinyl alcohol, Vinyl system resin, such as a polyvinyl pyrrolidone, hydroxyethyl cellulose, Cellulose type resin, such as hydroxypropylcellulose, potato starch, Starch, such as oxidization starch and corn starch, sodium polyacrylate, Polyacrylate system resin, such as a polyacrylic ester partial saponification object, It can form from various water solubility, such as maleic-anhydride system resin, such as an ethylene maleic-anhydride copolymer and a vinyl acetate maleic-anhydride copolymer, other gelatin, casein, and polyethylene oxide, or hydrophilic resin.

[0021] Moreover, additives, such as pigment particles, such as clay, talc, a calcium carbonate, a barium sulfate, a zinc oxide, titanium oxide, and a silica, various surfactants, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a defoaming agent, can be suitably added to an image formation layer. Furthermore, in an image formation layer, in order to raise a water resisting property, curing agents, such as isocyanate, a melamine, and glyoxal, can be added if needed.

[0022] By the various approaches that the formation approach of the image formation layer for ink jets using the ingredient mentioned above is conventionally well-known, it may be good, for example, which approach is sufficient as a gravure coat, a gravure reverse coat, a roll coat, a wire bar coat, a blade coat, a knife coat, the Ayr knife coat, a comma coat, a slot die coat, a DIP coat, etc. It is the thickness applied to a base material sheet using these approaches at the desiccation time, and it is good preferably to be

mentioned.

[0027] As a concrete coloration nature compound, crystal violet lactone, Malachite Green lactone, 2-ANIRINO-6-(N-cyclohexyl-N-methylamino)-3-methyl fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-propylamino) fluoran, 3-[4-(4-phenylamino phenyl) aminophenyl] amino-6-methyl-7-chlorofluoran, 2-ANIRINO-6-(N-methyl-N-isobutyl amino)-3-methyl fluoran, 2-ANIRINO-6-(dibutylamino)-3-methyl fluoran, 3-chloro-6-(cyclohexylamino) fluoran, 2-chloro-6-(diethylamino) fluoran, 7-(N and N-dibenzylamino)-3-(N and N-diethylamino) fluoran, 3, a 6-screw (diethylamino) fluoran-gamma-(4'-nitro ANIRINO) lactam, 3-diethylamino [benzoa]-fluoran, 3-diethylamino-6-methyl-7-amino fluoran, 3-diethylamino-7-xylydino fluoran, 3-(4-diethylamino-2-ETOKISHIENIRU)-3-(1-ethyl-2-methylindole-3-IRU)-4-aza-phthalide, 3-(4-diethylaminophenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindole-3-IRU) phthalide, 3-diethylamino-7-chloroanilinofluorane, 3-diethylamino-7, 8-benzofluoran, 3 and 3-screw (1-n-butyl-2-methylindole-3-IRU) phthalide, 3, 6-dimethylethoxy fluoran, 3, 6-diethylamino-6-methoxy-7-amino fluoran, DEPM, ATP, ETAC, and 2-(2-chloroanilino)-6- a jib -- CHIRUJINO fluoran -- A crystal violet carbinol, the Malachite Green carbinol, N-(2, 3-dichlorophenyl) leuco auramine, N-benzoyl auramine, A rhodamine B lactam, N-acetyl auramine, N-phenyl auramine, 2-(phenyl iminoethane zylydene)-3 and 3-dimethylindoline, An N, 3, and 3-trimethyl in DORINO BENZOSUBIRO pyran, 8'-methoxy N, 3, and 3-trimethyl in DORINO BENZOSUBIRO pyran, 3-diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran, 3-diethylamino-7-methoxy fluoran, 3-gel amino-6-benzyloxy fluoran, 1, 2-benzo-6-diethylamino fluoran, 3, 6-G p-torr IJINO-5-dimethyl fluoran, a BUENIRU hydrazide-gamma-lactam, 3-amino-5-methyl-fluoran, etc. are mentioned. these are independent -- or it can be used, being able to choose two or more kinds and mixing.

[0028] acid compounds, such as phenols, phenol metal salts, carboxylic-acid metal salts, a benzophenone system, a sulfonic acid, a sulfonate, phosphoric acids, phosphoric-acid metal salts, alkyl acid phosphate, alkyl-acid-phosphate metal salts, phosphorous acid, and a phosphorous acid metal salt, are mentioned, and too independent as a developer which is the component of the ink constituent of an erasability coloring layer used by this invention, -- or it can be used, being able to choose two or more kinds and mixing.

[0029] The transparent and colorless thing of the decolorizing agent used by this invention is better at an amorphous state. For this reason, molecular weight is large, fusion enthalpy change of the crystal per weight is small, and it is desirable that it is the small compound of the maximum rate of crystal growth. a steroid frame etc. -- spherical - - the near ** -- a thing with a high molecule frame is desirable. Moreover, the solubility of a developer has the high one where the compatibility of the developer to a decolorizing agent is higher, for example, the compound which has an alcoholic hydroxyl group is suitable.

[0030] The decolorizing agent used by this invention has an erasability coloring layer in a coloring condition by the interaction of a coloration nature compound and a developer in heating of the temperature of under elimination initiation temperature, and the elimination effectiveness is not committed. However, if the heat beyond elimination initiation temperature is applied, at the time of melting of an erasability coloring layer, a decolorizing agent will dissolve one side preferentially among a developer and a coloration nature compound, and will make the above-mentioned coloring a stop and a decolorization condition. The decolorizing agent with which are satisfied of these is the

ring compound of the non-aromatic series system of five or more membered-rings which has (a) sterol work, (b) cholic acid, a lithocholic acid, a testosterone, cortisone, these derivatives, and the hydroxyl beyond (c) 1 piece.

[0031] As a sterol work of (a), concretely Cholesterol, stigmasterol, Pregnenolone, the methyl androstenediol, estradiol benzoate, An EPIAN dross ten, SUTENORON, beta sitosterol, pregnenolone acetate, beta-KORESU tenor, 5, 16-pregna diene-3beta-all-20-ON, 5alpha-pregnene-3beta-all-20-ON, 5-pregnene - 3beta, 17-diol-20-ON 21-acetate, 5-pregnene - 3beta, 17-diol-20-ON 17-acetate, 5-pregnene - 3beta, 21-diol-20-ON 21-acetate, 5-pregnene - 3beta, 17-diol Diacetate, ROKOGENIN, CHIGOGENIN, ESUMIRA genin, HEKOGENIN, diosgenin, and its derivative exist. these are independent -- or it can be used, being able to choose two or more kinds and mixing. The methyl androstenediol, HEKOGENIN, ROKOGENIN, CHIGOGENIN, diosgenin, ESUMIRA genin, etc. are one of suitable things to acquire a stable decolorization condition among these.

[0032] In addition, if 3 component system in an amorphous state is heated to the temperature exceeding a glass transition point when these decolorizing agents are used, the diffusion rate of a developer will increase rapidly and phase separation motion with a developer and a decolorizing agent will be accelerated in the direction which returns to equilibrium. And if it cools slowly to a room temperature after heating 3 component system to the temperature of under the melting point beyond crystallization temperature, it will be in the stable phase separation condition more near equilibrium, and will return to a coloring condition. Therefore, 3 component system using the decolorizing agent of (a) can repeat a coloring condition and a decolorization condition reversibly theoretically. In this semantics, the decolorizing agent of (a) may be called a "reversibility decolorizing agent" to below. The lilac ITABURU record medium which actually used such a reversible change is proposed (for example, Japanese Patent Application No. No. 37001 [seven to]). However, the eliminable ink of this invention aims at eliminating the printed ink, and reversibility is not required in essence except for a special application.

[0033] (b) As an example of cholic acid, a lithocholic acid, a testosterone, cortisone, and these derivatives, cholic acid, cholic acid methyl ester, a lithocholic acid, lithocholic acid methyl ester, hydroxy cholic acid, hydroxy cholic acid methyl ester, a testosterone, methyltestosterone, a 11alpha-hydroxymethyl testosterone, and hydrocortisone are mentioned. What has two or more hydroxyls also especially among these is desirable.

[0034] (c) Specifically as a ring compound of the non-aromatic series system of five or more membered-rings which has one or more hydroxyls, alicyclic monohydric alcohol (for example, cyclo dodecanol), alicyclic dihydric alcohol (for example, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 2-cyclohexane diol, 1, 2-cyclo dodecane diol), a saccharide and its derivative (for example, a glucose, saccharose), and the alcohols (for example, 1, 2:5, 6-diisopropylidene-D-mannitol) that have cyclic structure are mentioned. Even if the decolorizing agent of (b) has dramatically high compatibility with the developer at the time of melting compared with the decolorizing agent of (a) and three components solidify in the above, it is a pile to a lifting about phase separation. The decolorizing agent of (c) is a pile to a lifting about phase separation, also after compatibility with the decolorizing agent of (a) is high and solidifies.

[0035] the compounding ratio of three components of the above coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent, and each component of the erasability

coloring layer coating liquid which contains a binder further, i.e., an ink constituent, -- a coloration nature compound -- 1 weight section -- receiving -- a developer -- 0.1 - 10 weight section -- it is 1 - 2 weight section more preferably. Coloring is inadequate in a developer being under the 0.1 weight section, and if 10 weight sections are exceeded, it is difficult to fully decrease both interaction. A decolorizing agent is the 1 - 200 weight section to the coloration nature compound 1 weight section, and its 10 - 100 weight section is more desirable. Under in 1 weight section, if it becomes difficult to make the change of state between a coloring condition and a decolorization condition cause and it exceeds the 200 weight sections, coloring of ink will serve as imperfection. Furthermore, a binder is the rate of 0.1 - 100 weight section extent to the coloration nature compound 1 weight section.

[0036] An organic solvent can be used for it although it is desirable that it is water as for the solvent of the ink constituent for erasability coloring layers. Although a coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent may be distributed using a surfactant when using an organic solvent, a coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent can be microencapsulated, and it can be made to distribute. Moreover, as for the rate in the ink constituent of a coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent, it is desirable that it is 0.1 - 50 % of the weight, and when it is hard to obtain sufficient printing concentration and 50 % of the weight is exceeded, the viscosity of an ink constituent becomes excessive and it may be hard coming to print it at less than 0.1 % of the weight. Moreover, as for the coloration nature compound distributed in the solvent, a developer, and a decolorizing agent, it is desirable that it is the particle of the submicron order which does not contain a particle 10 micrometers or more.

[0037] The thickness of an erasability coloring layer is usually 0.1 - 20 g/m² in the amount of coating. It prepares in the range of extent. Thickness is 0.1 g/m². In the following, coloring concentration is low and it is 20 g/m². If it exceeds, heat conduction will carry out in an erasability coloring layer, and it will be hard coming to change from a coloring condition to a decolorization condition in *****. In order to form an erasability coloring layer, it can form conventionally as coating liquid which distributed the component of a layer to solvents, such as water, with a well-known gravure coat, a gravure reverse coat, a roll coat, a knife coat, and many other well-known coating means.

[0038] (Thermal break) In the television sheet used by the thermal imprint recording method, a thermal break can be prepared between an erasability coloring layer and an image formation layer. Temperature required for image formation chooses the ingredient used with a television sheet so that it may become lower than temperature (temperature required in order to change the coloring condition of a television sheet into a decolorization condition) required in order to control the coloring condition and decolorization condition of a television sheet. However, when there are few temperature gradients of above both, there is a possibility that an erasability coloring layer may change to a decolorization condition from a coloring condition, at the time of the image formation of thermal transfer recording. In that case, the above-mentioned thermal break is prepared, and with heating at the time of image formation, the heat to the erasability coloring layer located under an image formation layer is propagation-hard, it can carry out, and an erasability coloring layer does not change a coloring condition to a decolorization condition at the time of image formation. It is because the non-image

section (the whole surface or part of background) is used, as for the television sheet of this invention, it recording an image on an image formation layer at the time of image formation, and being colored according to the coloring condition of an erasability coloring layer. And if there is a demand, it heat-treats and the colored non-image section is changed into a decolorization condition, and the non-image section is whitened and it can be made the usual image formation object.

[0039] As binder resin used for a thermal break, it is what has transparency. Polyurethane system resin, polyester system resin, polycarbonate system resin, Polyamide system resin, acrylic resin, polystyrene system resin, polysulfone system resin, Polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate resin, vinyl chloride vinyl acetate copolymer resin, Polyvinyl-acetal resin, polyvinyl butyral resin, polyvinyl alcohol resin, An epoxy resin, cellulose type resin, ethylene-vinylacetate copolymer resin, polyethylene system resin, a polypropylene resin, etc. are mentioned, and those isocyanate bridge formation objects can also be further used as a binder about what has active hydrogen of these resin. Air bubbles or foaming agents, such as micro balun, can be made to contain in a thermal break. As the micro balun, the microcapsule foaming agent which enclosed the low-boiling point liquid into thermoplastics, such as inorganic material systems, such as a hollow micro silica, a polyacrylonitrile, and a polyvinylidene chloride, is mentioned.

[0040] Moreover, a bulking agent can be made to contain in a thermal break. As a bulking agent, resin particles (plastics pigment), such as white pigments, such as inorganic bulking agents, such as a silica, an alumina, clay, talc, a calcium carbonate, and a barium sulfate, titanium oxide, and a zinc oxide, acrylic resin, an epoxy resin, polyurethane resin, phenol resin, melamine resin, benzoguanamine resin, a fluororesin, and silicone resin, are mentioned, for example. In order to take out the adiabatic efficiency as a thermal break so that each color tone of the coloring condition of an erasability coloring layer and a decolorization condition in a lower layer may not be concealed and when making air bubbles or a foaming agent contain in the above-mentioned thermal break or making a bulking agent contain, it is necessary to prepare the content of a foaming agent or a bulking agent, and heat insulation layer thickness.

[0041] Moreover, the thermal break of the porosity of the sea island structure shown below can be prepared. As a porous process, the wet solidifying method is common, after dissolving in a solvent two or more sorts of porosity formation resinous principles which a solubility parameter is large and are different and applying to a base material sheet, said solvent is letting it pass in the solvent which does not dissolve said resinous principle, although it is mixable, and a solvent permutation is performed. Consequently, under the permuted solvent, since the solubility parameters of a porosity formation resinous principle differ greatly, two or more sorts of resin forms sea island structure. Then, by letting it pass to a hot bath, the amount of [of said sea island structure] pars insularis carries out a heat shrink further, and porosity-ization progresses. In that case, the amount of pars insularis becomes an organic particle. Then, it is made to **** and dry and a porous thermal break is obtained. Also in the thermal break of this porosity, in order not to conceal each color tone of the coloring condition of an erasability coloring layer, and a decolorization condition in a lower layer but to take out the adiabatic efficiency as a thermal break, it is necessary to prepare the magnitude and the consistency for the pars insularis, and heat insulation layer thickness.

[0042] (Ink filter layer) In the television sheet used by the ink jet recording method, an

ink filter layer can be prepared between an erasability coloring layer and an image formation layer. At the time of ink jet record of image formation, a desired image is formed in an image formation layer in ink jet ink. However, the ink jet ink passes an image formation layer, and permeates even a lower layer erasability coloring layer, and the color tone of the coloring condition of an erasability coloring layer is changed, or in the case of a decolorization condition, ink jet ink oozes and it becomes a defect. then -- even if it prepares an ink filter layer between an erasability coloring layer and an image formation layer and the ink jet ink at the time of image formation passes an image formation layer -- an ink filter layer -- the ink jet ink -- pile ***** and a lower layer erasability coloring layer -- not permeating -- making -- changing the color tone of a coloring condition **** -- the ink jet ink in the case of a decolorization condition -- oozing out -- etc. -- a defect can be prevented.

[0043] As binder resin used for an ink filter layer It has transparency and resin meltable to a solvent is desirable. Polyurethane system resin, Polyester system resin, polycarbonate system resin, polyamide system resin, Acrylic resin, polystyrene system resin, polysulfone system resin, polyvinyl chloride resin, Polyvinyl acetate resin, vinyl chloride vinyl acetate copolymer resin, polyvinyl-acetal resin, Polyvinyl butyral resin, polyvinyl alcohol resin, an epoxy resin, Cellulose type resin, ethylene-vinylacetate copolymer resin, polyethylene system resin, a polypropylene resin, etc. are mentioned, and those isocyanate bridge formation objects can also be further used as a binder about what has active hydrogen of these resin.

[0044] The above-mentioned binder resin prevents that ink jet ink permeates an erasability coloring layer, i.e., ink cutoff nature and adhesion with an erasability coloring layer and an image formation layer choose a good thing, and it prepares an ink filter layer. Ink jet ink is water solubility, and it is desirable that hydrophobic resin is used for the binder resin of an ink filter layer for the ink jet ink in consideration of pile stop **** in an ink filter layer so that the ink jet ink may not permeate even a lower layer erasability coloring layer.

[0045] (Interlayer) Between an erasability coloring layer and a base material sheet, all well-known interlayers can be conventionally prepared for the purpose of grant of the adhesive property of an erasability coloring layer and a base material sheet, a whiteness degree, cushioning properties, concealment nature, antistatic nature, curl tightness, etc. As binder resin used for the middle class, polyurethane system resin, polyester system resin, Polycarbonate system resin, polyamide system resin, acrylic resin, polystyrene system resin, Polysulfone system resin, polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate resin, Vinyl chloride vinyl acetate copolymer resin, polyvinyl-acetal resin, Polyvinyl butyral resin, polyvinyl alcohol resin, an epoxy resin, Cellulose type resin, ethylene-vinylacetate copolymer resin, polyethylene system resin, a polypropylene resin, etc. are mentioned, and those isocyanate hardened materials can also be further used as a binder about what has active hydrogen of these resin.

[0046] Moreover, in order to give white nature, it is desirable to add fillers, such as titanium oxide, a zinc oxide, a magnesium carbonate, and a calcium carbonate. Furthermore, in order to add a hindered amine system compound, a hindered phenol system compound, a benzotriazol system compound, a benzophenone system compound, etc. as an ultraviolet ray absorbent or an anti-oxidant in order to add a stilbene system compound, a benzimidazole system compound, a benzoxazole system compound, etc. as

a fluorescent brightener in order to raise white nature, or to raise the lightfastness of a print object, or to give antistatic nature, cation system acrylic resin, Pori aniline resin, various conductive fillers, etc. can be added.

[0047] (Rear-face layer) All well-known rear-face layers can be conventionally chosen and prepared in the field in which the erasability coloring layer of a base material sheet and the image formation layer were prepared, and the field of an opposite hand for [, such as conveyance nature, note nature, antistatic nature, resistance to contamination, and curl tightness,] grant.

[0048] (Antistatic layer) About the antistatic nature of a television sheet, on an image formation layer or a rear-face layer, the antistatic layer which contains a well-known antistatic agent conventionally may be prepared so that it may be located in the maximum front face of a television sheet.

[0049] (Printer) The printer of this invention controls the coloring condition and decolorization condition of a television sheet which were indicated above, that is, has the means for carrying out image formation to the heating means for making it change from the coloring condition of a television sheet to a decolorization condition. And a heating means to control the above-mentioned coloring condition and above-mentioned decolorization condition of a television sheet can use a thermal bar, an iron, etc., although a heating roller and a thermal head are used preferably. Furthermore, although a heating device and a television sheet contact, as for the above-mentioned heating means, a heating device and a television sheet can also use means, such as laser, infrared light, and discharge, as a non-contact heating means.

[0050] It is unsuitable in order that the image formation means used by this invention may have the conditions of heating at high temperature as for an electrophotography method etc. in order that an erasability coloring layer may change with heating or solvent osmosis from a coloring condition to a decolorization condition, and a sensible-heat coloring method may have an adverse effect on an image after heating at high temperature. That is, since there are conditions of heating at high temperature at the time of image formation in the case of an electrophotography method, an erasability coloring layer changes from a coloring condition to a decolorization condition, and the image which has the background of various color tones is no longer obtained. Moreover, although an erasability coloring layer will change from a coloring condition to a decolorization condition if the conditions of heating at high temperature are added after image formation in the case of a sensible-heat coloring method, by the heating at high temperature, the image formation section colors and an adverse effect comes out.

[0051] To it, the means for [of this invention] carrying out image formation has the desirable method which does not have an adverse effect on an image even if it performs heating at high temperature at the order at the time of image formation, or seldom needs an elevated temperature at the time of image formation, and a thermal imprint recording method or an ink jet recording method is chosen. Moreover, the heating means for controlling the coloring condition and decolorization condition of a television sheet performs the printer of this invention behind, before performing image formation. Furthermore, the way of whenever [stoving temperature / which is performed by image formation] serves as low conditions from whenever [by the heating means for the means for carrying out image formation to control a coloring condition and a decolorization condition in the case of a thermal imprint recording method / stoving temperature].

[0052] (The image formation approach) The heating means for controlling the coloring condition and decolorization condition of a television sheet which were indicated above performs the image formation approach of this invention behind, before performing image formation. Moreover, the image formation approach of this invention has a means for carrying out image formation to the heating means for controlling the coloring condition and decolorization condition of a television sheet which were indicated above. When the means for carrying out image formation is a thermal imprint recording method, as the way of whenever [stoving temperature / which is performed by image formation] becomes low, it prevents that the background colored by heating at the time of image formation decolorizes rather than whenever [by the heating means for controlling a coloring condition and a decolorization condition / stoving temperature].

[0053] A thermal imprint recording method or the ink jet recording method of the means for carrying out image formation is desirable, both are recorded in each color, such as yellow, a Magenta, cyanogen, and black, and a desired image is formed. And as the whole television sheet surface is shown by carrying out heating at high temperature before the image formation or in the back at drawing 1 , the background of the whole television sheet surface is decolorized from the condition which the erasability coloring layer colored. (Complete decolorization)

Or by carrying out heating at high temperature of the television sheet selectively before the image formation or to the back, as shown in drawing 2 , the background color of a television sheet is decolorized in the part of the arbitration. (Partial decolorization)

Moreover, before the image formation or to the back, as shown in drawing 3 by being, carrying out and carrying out heating at high temperature in the same larger area a little as the image formation section, it meets at the periphery of the image formation section, and an erasability coloring layer decolorizes with a burster trimmer stacker feature.

(Burster-trimmer-stacker-feature decolorization)

It is also possible to make a wrap protective layer imprint the image formation section by heating at high temperature, and to perform simultaneously the discharge of a protective layer imprint and an erasability coloring layer to serve also as the improvement in endurance of the scratch-proof nature of the image formation section, lightfastness, etc., by the above-mentioned whole surface, the part, and the discharge of a burster trimmer stacker feature.

[0054]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained still more concretely. Especially, it is taken as weight criteria that it is with the section or % in Takafumi, as long as there is no notice.

(Example 1) Using a synthetic paper (the Oji-Yuka Synthetic Paper make, YUPO FPG#150) with a thickness of 150 micrometers as a base material sheet, the erasability coloring layer coating liquid of the following presentation in the field of one of these and image formation layer coating liquid were applied and dried by the roll coat method so that it might be both thickness at the desiccation time and it might be set to 3.0 micrometers at this order, and the television sheet of an example 1 was produced. In addition, the erasability coloring layer coating liquid of the following presentation was black.

[0055]

Erasability coloring layer coating liquid Coloration nature compound :P SD-150 (Nippon

Soda Co., Ltd. make) The 0.5 sections Developer : [2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone] The 0.5 sections Decolorizing agent : [D-glucose] The seven sections Binder : [Gelatin] The eight sections Solvent: Water The 80 sections Additive: Isopropyl alcohol The 0.7 sections Additive: Antifungal agent The 0.3 sections [0056] Coating liquid for image formation layers Vinyl chloride vinyl acetate copolymer The 100 sections (#1000A, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make) Epoxy denaturation silicone The five sections (X-22-3000T, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

Non-denaturalized silicone (X-24-510, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) The five sections A methyl ethyl ketone/toluene (weight ratios 1/1) The 400 sections [0057] (Example 2) The television sheet of an example 2 was created like the example 1 except having used the image formation layer coating liquid of the following presentation instead of the image formation layer coating liquid used in the example 1.

Coating liquid for image formation layers Polyvinyl butyral resin The 85 sections (#3000-1, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make)

Diphenyl phthalate The 15 sections Epoxy denaturation silicone The five sections (X-22-3000T, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

A methyl ethyl ketone/toluene (weight ratios 1/1) The 400 sections [0058] (Example 3) The television sheet of an example 3 was created like the example 1 except having used the image formation layer coating liquid of the following presentation instead of the image formation layer coating liquid used in the example 1.

Coating liquid for image formation layers Polycarbonate resin The 70 sections (tough TARON A2500, product made from Idemitsu Petrochemistry)

Diphenyl phthalate The 30 sections Epoxy denaturation silicone The five sections (X-22-3000T, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

Chloroform The 400 sections [0059] (Example 4) The television sheet of an example 4 was created like the example 1 except having used the image formation layer coating liquid of the following presentation instead of the image formation layer coating liquid used in the example 1.

Coating liquid for image formation layers Commercial polystyrene resin (weight average molecular weight 250,000) The 100 sections Epoxy denaturation silicone The five sections (X-22-3000T, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

A methyl ethyl ketone/toluene (weight ratios 1/1) The 400 sections [0060] (Example 5) The television sheet of an example 5 was created like the example 1 except having used the image formation layer coating liquid of the following presentation instead of the image formation layer coating liquid used in the example 1.

Coating liquid for image formation layers Commercial polystyrene resin (weight average molecular weight 100,000) The 70 sections Dicyclohexyl phthalate The 30 sections Epoxy denaturation silicone The five sections (X-22-3000T, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

A methyl ethyl ketone/toluene (weight ratios 1/1) The 400 sections [0061] (Example 6) In the television sheet produced in the example 1, between the image formation layer and the erasability coloring layer, it is thickness at the desiccation time, and the cushion layer (interlayer) of the following presentation was applied and dried by the roll coat method so that it might be set to 20 micrometers. Other conditions are as an example 1 and produced the television sheet of an example 6. In addition, this interlayer is a thermal break for

establishing sufficient difference for temperature required for image formation, and coloring and the temperature which controls a decolorization condition.

Coating liquid for cushion layers SBR resin The 20 sections Hollow polymer (SX866 (B), product made from JSR) The 80 sections [0062] (Example 7) Instead of the image formation layer coating liquid used in the example 1, using the image formation layer coating liquid of the following presentation, it is thickness at the desiccation time and the television sheet of an example 7 was created like the example 1 except having made it apply and dry by the roll coat method so that it may be set to 10 micrometers.

Coating liquid for image formation layers Polyvinyl-pyrrolidone copolymer The 30 sections A methyl ethyl ketone/toluene (weight ratios 1/1) The 70 sections [0063] (Example 8) The television sheet of an example 8 was created like the example 7 except having used the image formation layer coating liquid of the following presentation instead of the image formation layer coating liquid used in the example 7.

Coating liquid for image formation layers Silicic acid anhydride particle (grain size of 2.1 micrometers) The 100 sections Acrylic ester-vinyl acetate copolymer The 100 sections Toluene The 200 sections Methanol The 300 sections Methyl cellosolve The 200 sections Isopropyl alcohol The 200 sections [0064] (Example 9) In the television sheet produced in the example 8, between the image formation layer and the erasability coloring layer, it is thickness at the desiccation time, and the interlayer of the following presentation was applied and dried by the roll coat method so that it might be set to 5 micrometers. Other conditions are as an example 8 and produced the television sheet of an example 9. In addition, the above-mentioned middle class prepared as an ink filter layer which prevents osmosis in the erasability coloring layer of ink jet ink in order to raise the adhesion of an image formation layer and an erasability coloring layer.

Coating liquid for interlayers The chlorination polypropylene resin (HADOREN B-13, Made in formation [East]) 15 section A methyl ethyl ketone/toluene (weight ratios 1/1) The 85 sections [0065] In addition, in all the television sheets of the above-mentioned examples 1-9, in order to raise the adhesion of a base material sheet and an erasability coloring layer, it is thickness at the desiccation time, and the interlayer of the following presentation was applied and dried by the roll coat method so that it might be set to 5 micrometers.

Coating liquid for interlayers Polyester resin (WR-905, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. make) The 25 sections Water-soluble fluorescent brightener The one section (Uvitex BAC, product made from CIBA-GEIGY Co.)

Titanium oxide (TCA-888, product made from TOKEMU Products) The 75 sections Water/isopropyl alcohol (weight ratios 1/1) The 400 sections [0066] It is the television sheet for heat-of-sublimation imprint record which produced the television sheet of the above example in the examples 1-6, and it is the television sheet for ink jet record which was produced in the examples 7-9. Therefore, the television sheet of examples 1-6 performed heat-of-sublimation imprint record on the conditions shown below, and the television sheet of examples 7-9 performed ink jet record on the conditions shown below. [0067] the object for video printer CP[by heat-of-sublimation imprint record Mitsubishi Electric]-700 -- the protective layer was imprinted, after making the color layer and image formation layer of the television sheet of the above-mentioned example counter and carrying out thermal transfer recording using a thermal head using the cyanogen of hot printing sheet CK700L4P on the following conditions from the rear face of

superposition and a hot printing sheet. In addition, by the television sheet of examples 1, 3-6, the protective layer was imprinted all over the television sheet, and the protective layer was imprinted by the same pattern as the time of image formation with the television sheet of an example 2.

[0068] (Printing conditions)

Gradation printing and a thermal head; KGT-217-12MPL20 (KYOCERA make)

- Heating element average resistance; 3195 (ohm)
- main scanning direction print density; -- 300dpi and direction print density of vertical scanning; -- 300dpi and impression power; -- 0.09 (w/dot)
- The period of one line; 5 (msec.)
- Printing initiation temperature; 40 (degree C)
- Use the test printer of the multipulse system which can carry out adjustable [of the number of the division pulses which have the pulse duration who did the division-into-equal-parts rate of the period of one line to 256 in the gradation control approach period of one line] to zero to 255 pieces. The Duty ratio of each division pulse is considered as immobilization at 60%. With gradation by carrying out the sequential increment of the pulse number per line period every 17 pieces to 34 pieces and zero to 255 pieces by 17 pieces and two steps in zero piece and one step at zero step 16 gradation from zero step to 15 steps is controlled.
- Gradation pattern; 13x6cm [0069] About the discharge of the erasability coloring layer of the decolorization approach television sheet, it printed by fixing the number of division pulses to 255 pieces.
- Impression power; 0.09 (w/dot)
- The period of one line; 10 (msec.)
- Printing initiation temperature; 40 (degree C)
- Pulse Duty ratio 60% and, a gradation pattern; in addition, only the television sheet of an example 2 was used as the solid pattern of the same magnitude as the gradation pattern of the above-mentioned image formation 15x8cm (the whole region of a gradation pattern a wrap like solid printing).

[0070] The print of the YMC (yellow, Magenta, cyanogen) test pattern was carried out using ink jet printer PM[by ink jet record Seiko Epson]-700C. The discharge was performed on the decolorization approach after the above-mentioned sublimating dye transfer recording, and these conditions.

[0071] About the printing object obtained in the above-mentioned examples 1-9, the optical reflection density of the cyanogen for every step was measured using Cy filter with the optical-density plan (made in Macbeth, Macbeth RD-918), and the following criteria estimated. By the printing object of each example, the value of the maximum density in the printing section of cyanogen estimated.

(Valuation basis)

O For :OD value, an or more 1.7x:OD value is less than 1.0 [0072]. Moreover, except having changed the measurement filter into K, the optical density of the decolorized part as well as the above was measured, and evaluated by the following criteria.

(Valuation basis)

O For :OD value, a less than 0.2x:OD value is 1.0 [0073] or more. (Assessment result)

An assessment result is shown in a table 1.

[A table 1]

	印字濃度 (ODmax)	消色部分の濃度 (OD)
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
実施例 4	○	○
実施例 5	○	○
実施例 6	○	○
実施例 7	○	○
実施例 8	○	○
実施例 9	○	○

[0074] As the above result, as for the image formation section, the television sheet of the example by which image formation be carried out by thermal transfer recording and the ink jet record approach had sufficient concentration, it be hardly able to remain, the coloring condition (K), i.e., the background color, of an erasability coloring layer, but the decolorized part be able to form the cyanogen image without muddiness. Moreover, as for examples 1, 3-9, the background color changed into the decolorization condition all over the television sheet. Moreover, in the example 2, the decolorization section was formed in the surroundings of the image formation section in the shape of a burster trimmer stacker feature.

[0075]

[Effect of the Invention] The television sheet of this invention forms an image formation layer and an erasability coloring layer in one [at least] field of a base material sheet as above. This erasability coloring layer is in the condition that the coloration nature compound and the developer interacted and colored, including a coloration nature compound, a developer, and a decolorizing agent. A decolorizing agent has the property to dissolve one side preferentially among a developer and a coloration nature compound at the time of melting of an erasability coloring layer, and will be in a decolorization condition about the above-mentioned coloring with heating after image formation. When forming a usual color or a usual monochrome image, before performing image formation,

it heats behind at temperature higher than whenever [required for image formation stoving temperature], and coloring is changed into a decolorization condition. When forming the image which has the image of a sepia tone, or the background of various color tones, only image formation is performed and the heating means which changes a coloring condition into a decolorization condition is not performed. Therefore, the image which has the color usual by the simple approach or a monochrome image, the image of a sepia tone, or the background of various color tones can be formed at will.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the top view as for which the television sheet of this invention carried out image formation and in which showing the gestalt of one operation.

[Drawing 2] It is the top view showing the gestalt of other operations in which the television sheet of this invention carried out image formation.

[Drawing 3] It is the top view showing the gestalt of other operations in which the television sheet of this invention carried out image formation.

[Drawing 4] It is the sectional view showing one operation gestalt of the television sheet of this invention.

[Drawing 5] It is the sectional view showing other operation gestalten of the television sheet of this invention.

[Drawing 6] It is the sectional view showing other operation gestalten of the television sheet of this invention.